

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 14 日 (14.07.2005)

PCT

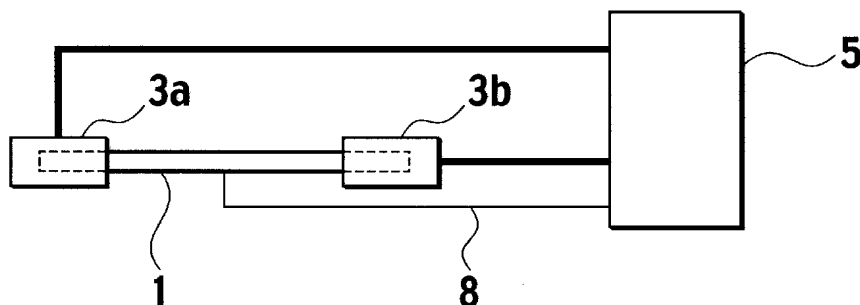
(10) 国際公開番号
WO 2005/063652 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 35/569, 35/576 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小高 文雄 (ODAKA, Fumio). 篠ヶ谷 利和 (SHINOGAYA, Toshikazu). 宮野 真理 (MIYANO, Mari).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019379
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 24 日 (24.12.2004) (74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 8 号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-435723 2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003) JP
特願 2004-300162 2004 年 10 月 14 日 (14.10.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋 1 丁目 1 号 Tokyo (JP). (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SILICON CARBIDE SINTERED BODY FOR HEATER

(54) 発明の名称: ヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a silicon carbide sintered body for heaters which has a nitrogen content of not less than 500 ppm. The method for producing a silicon carbide sintered body comprises a step wherein a mixed powder slurry is obtained by dispersing a silicon carbide powder in a solvent, a step wherein a green body is obtained by pouring the mixed powder slurry into a mold and drying it, a first heating step wherein the green body is heated to a temperature between 550°C and 650°C in a vacuum atmosphere, and a second heating step wherein a silicon carbide sintered body is obtained by heating the green body to a temperature between 1,500°C and 2,000°C in a nitrogen gas atmosphere and then maintaining it within such a temperature range in the nitrogen gas atmosphere. By this method, there can be produced a silicon carbide sintered body for heaters whose resistance has a low temperature dependence.

(57) 要約: 炭化ケイ素粉末を溶媒中に分散して得られるスラリー状の混合粉体を得る工程と、前記スラリー状の混合粉体を成形型に流し込み乾燥させてグリーン体を得る工程と、前記グリーン体を真空雰囲気下 550°C~650°C まで昇温する第1の加熱工程と、さらに窒素ガス雰囲気下で温度 1500°C~2000°C まで昇温した後、上記窒素ガス雰囲気下の温度条件に保持して炭化ケイ素焼結体を得る第2の加熱工程と、を有する窒素含量が 500 ppm 以上であるヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。かかる製造方法により、抵抗の温度依存性が小さいヒータ用炭化ケイ素焼結体が提供される。

WO 2005/063652 A1



SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明はヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭化ケイ素焼結体から構成されたヒータは、使用可能雰囲気が制限されずしかも急速昇温・降温特性に優れている。そのため、半導体ウェハの各種熱処理用ヒータとして提案されている。

[0003] ところが、この炭化ケイ素焼結体は機械的強度が高く、一般に押し出し成形されるため複雑形状に加工することが困難である。この問題に対して炭化ケイ素焼結体を鑄込み成形品とすることで加工上の問題は改善されるに至った（例えば、特許文献1参照。）。

[0004] 特許文献1：特開平11-67427号公報

発明の開示

[0005] しかしながら、前述の炭化ケイ素焼結体は抵抗に温度依存性がありヒータ用部品としての使用が制限されていた。そのため抵抗の温度依存性の小さいヒータ用部品としての炭化ケイ素焼結体及びそれらの製造方法が求められていた。

[0006] 本発明は以下の内容に関する：

炭化ケイ素粉末を溶媒中に分散して得られるスラリー状の混合粉体を得る工程と、
上記混合粉体を成形型に流し込み乾燥させてグリーン体を得る工程と、
上記グリーン体を真空雰囲気下550℃～650℃まで昇温する第1の加熱工程と、
さらに窒素ガス雰囲気下で1500℃以上の温度まで昇温した後、上記窒素ガス雰囲気下の温度条件に保持して炭化ケイ素焼結体を得る第2の加熱工程と、を有する窒素含量が500ppm以上であるヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。

窒素含量が500ppm以上であり、空隙率が32体積％以下であるヒータ用炭化ケイ素焼結体。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、試験片の抵抗の測定方法を示す概念図である。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明者らは鋭意研究の結果、炭化ケイ素焼結体を多孔体とすることで温度依存性の問題が解決されることを見出した。以下本発明について実施形態を挙げて説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0009] [炭化ケイ素焼結体の製造方法に用いられる成分]

まず、本発明の実施形態にかかる炭化ケイ素焼結体の製造方法に用いられる成分について説明する：

(炭化ケイ素粉末)

炭化ケイ素粉末として、 α 型、 β 型、非晶質あるいはこれらの混合物等が挙げられる。また、高純度の炭化ケイ素焼結体を得るためには、原料の炭化ケイ素粉末として、高純度の炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。

この β 型炭化ケイ素粉末のグレードには特に制限はなく、例えば、一般に市販されている β 型炭化ケイ素を用いることができる。炭化ケイ素粉末の粒径は、高密度の観点からは、小さいことが好ましく、具体的には、 $0.01\mu\text{m}$ — $20\mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは、 $0.05\mu\text{m}$ — $10\mu\text{m}$ である。粒径が、 $0.01\mu\text{m}$ 未満であると、計量、混合等の処理工程における取扱いが困難となりやすく、 $20\mu\text{m}$ を超えると、比表面積が小さく、即ち、隣接する粉末との接触面積が小さくなり、高密度化し難くなるため好ましくない。

[0010] 高純度の炭化ケイ素粉末は、例えば、少なくとも1種以上のケイ素化合物を含むケイ素源と、少なくとも1種以上の加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源と、重合又は架橋触媒と、を溶媒中で溶解し、乾燥した後に得られた粉末を非酸化性雰囲気下、例えば窒素又はアルゴン雰囲気中で焼成する工程により得ることができる。

[0011] 前述のケイ素化合物を含むケイ素源(以下、「ケイ素源」という。)として、液状のものと固体のものとを併用することができるが、少なくとも1種は液状のものから選ばれなくてはならない。液状のものとしては、アルコキシシラン(モノー、ジー、トリ、テトラ)及びテトラアルコキシシランの重合体を用いられる。アルコキシシランの中ではテトラア

ルコキシシランが好適に用いられ、具体的には、メトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、ブトキシシラン等が挙げられるが、ハンドリングの点からは、エトキシシランが好ましい。また、テトラアルコキシシランの重合体としては、重合度が2〜15程度の低分子量重合体(オリゴマー)及びさらに重合度が高いケイ酸ポリマーで液状のものが挙げられる。これらと併用可能な固体状のものとしては、酸化ケイ素が挙げられる。前述の反応焼結法において酸化ケイ素とは、SiO₂の他、シリカゲル(コロイド状超微細シリカ含有液、内部にOH基やアルコキシル基を含む)、二酸化ケイ素(シリカゲル、微細シリカ、石英粉末)等を含む。これらケイ素源は、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

[0012] これらケイ素源の中でも、均質性やハンドリング性が良好な観点から、テトラエトキシシランのオリゴマー及びテトラエトキシシランのオリゴマーと微粉末シリカとの混合物等が好適である。また、これらのケイ素源は高純度の物質が用いられ、初期の不純物含有量が20ppm以下であることが好ましく、5ppm以下であることがさらに好ましい。

[0013] 炭素源として用いられる物質は、酸素を分子内に含有し、加熱により炭素を残留する高純度有機化合物であることが好ましい。具体的には、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂やグルコース等の単糖類、蔗糖等の少糖類、セルロース、デンプン等の多糖類などの等の各種糖類が挙げられる。これらはケイ素源と均質に混合するという目的から、常温で液状のもの、溶媒に溶解するもの、熱可塑性あるいは熱融解性のように加熱することにより軟化するものあるいは液状となるものが主に用いられる。なかでも、レゾール型フェノール樹脂やノボラック型フェノール樹脂が好適である。特に、レゾール型フェノール樹脂が好適に使用される。

[0014] 高純度の炭化ケイ素粉末の製造に用いられる重合及び架橋触媒としては、炭素源に応じて適宜選択でき、炭素源がフェノール樹脂やフラン樹脂の場合、トルエンスルホン酸、トルエンカルボン酸、酢酸、しゅう酸、硫酸等の酸類が挙げられる。これらの中でも、トルエンスルホン酸が好適に用いられる。

[0015] 反応焼結法に使用される原料粉末である高純度炭化ケイ素粉末を製造する工程における、炭素とケイ素の比(以下、C/Si比と略記)は、混合物を1000℃にて炭化して得られる炭化物中間体を、元素分析することにより定義される。化学量論的には

、C/Si比が3.0の時に生成炭化ケイ素中の遊離炭素が0%となるはずであるが、実際には同時に生成するSiO₂ガスの揮散により低C/Si比において遊離炭素が発生する。この生成炭化ケイ素粉末中の遊離炭素量が焼結体等の製造用途に適當でない量にならないように予め配合を決定することが重要である。通常、1気圧近傍で1600℃以上での焼成では、C/Si比を2.0〜2.5にすると遊離炭素を抑制することができ、この範囲を好適に用いることができる。C/Si比を2.55以上にすると遊離炭素が顕著に増加するが、この遊離炭素は結晶成長を抑制する効果を持つため、得ようとする結晶成長サイズに応じてC/Si比を適宜選択しても良い。但し、雰囲気圧力を低圧又は高圧とする場合は、純粋な炭化ケイ素を得るためのC/Si比は変動するので、この場合は必ずしも前述のC/Si比の範囲に限定するものではない。

[0016] (溶媒)

スラリー状の混合粉体を得る工程に用いられる溶媒としては、水、エチルアルコール等の低級アルコール類やエチルエーテル、アセトン等が挙げられる。溶媒としては不純物の含有量が低いものを使用することが好ましい。消泡剤としてはシリコーン消泡剤等が挙げられる。また、炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する際に有機バインダーを添加してもよい。有機バインダーとしては、解膠剤、粉体粘着剤等が挙げられ、解膠剤としては、導電性を付与する効果をさらに上げる点で窒素系の化合物が好ましく、例えばアンモニア、ポリアクリル酸アンモニウム塩等が好適に用いられる。粉体粘着剤としては、ポリビニルアルコールウレタン樹脂(例えば水溶性ポリウレタン)等が好適に用いられる。

[0017] [ヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法]

本発明の実施形態にかかる炭化ケイ素焼結体の製造方法は、(1)炭化ケイ素粉末を溶媒中に分散して得られるスラリー状の混合粉体を得る工程と、(2)得られた混合粉体を成形型に流し込み乾燥させてグリーン体を得る工程と、(3)得られたグリーン体を真空雰囲気下550℃〜650℃まで昇温する第1の加熱工程と、(4)さらに窒素ガス雰囲気下で1500℃以上の温度まで昇温した後、その窒素ガス雰囲気下の温度条件に保持して炭化ケイ素焼結体を得る第2の加熱工程と、を有する。以下、工程毎に詳細に説明する。

[0018] (1) 混合粉体を得る工程について

まず、炭化ケイ素粉末と消泡剤を溶媒中に分散させてスラリー状の混合粉体を製造する。次に、ミキサー、遊星ボールミルなどの攪拌混合手段を用いて、6時間〜48時間、特に12時間〜24時間に渡って攪拌混合を行う。攪拌混合が十分に行われていないと、グリーン体中に気孔が均一分散されなくなるからである。

[0019] (2) グリーン体を得る工程について

得られたスラリー状の混合粉体を鋳込み成形用型に流し込む。その後、放置、脱型した後、40℃〜60℃の温度条件下で加熱乾燥又は自然乾燥して溶媒を除去する。このようにして規定寸法のグリーン体、即ちスラリー状の混合粉体から溶媒を除去して得られる多くの気孔が内在する炭化ケイ素成形体を得られる。

[0020] (3) 第1の加熱工程について

得られたグリーン体を真空雰囲気下550℃〜650℃まで約2時間程度かけて昇温する。加熱温度が550℃未満だと脱脂が不十分になる。また脱脂は650℃前後で終了する。そのため、前述の加熱温度範囲内の一定の温度で加熱する。昇温速度は、配合物中のバインダーの急激な熱分解による爆裂を防止するため300℃/1hr以下とする。そして、一定の温度に達した後、真空雰囲気下その温度条件に30分間保持することで仮焼体を得られる。

[0021] (4) 第2の加熱工程について

次に、得られた仮焼体を、窒素ガス雰囲気下で1500℃以上の温度まで昇温する。好ましくは温度1500℃〜2000℃、又は1500℃〜1950℃まで昇温する。加熱温度の上限を2000℃としたのは、窒素雰囲気においてドーピングされる窒素量は、2000℃程度で平衡状態に達するため、それ以上の温度で加熱することは不経済だからである。また2400℃以上では炉が壊れてしまうからである。また加熱温度が1500℃〜2000℃の範囲から外れると強度が低下する。そのため、この温度範囲内の一定の温度まで加熱する。その際、強度が増加する観点からは、加熱温度を1700℃〜2000℃とすることが好ましい。そして、一定の温度に達した後、窒素ガス雰囲気下その温度条件に0.5〜8時間保持する。同じ加熱温度であれば、(a) 保持時間を長くする、(b) 圧力(atm)を高くする、の少なくともいずれか一方の条件に設定することで炭

化ケイ素焼結体中の窒素量が増加する。窒素ガス雰囲気下における圧力は、 $-0.5 \text{ kg/m}^2 \sim 0.2 \text{ kg/m}^2$ が好ましい。以上の工程によりヒータ用炭化ケイ素焼結体が得られる。

[0022] [ヒータ用炭化ケイ素焼結体]

以上の製造方法により得られた本発明の実施形態にかかるヒータ用炭化ケイ素焼結体は、空隙率が $1\% \sim 32\%$ 、好ましくは $5\% \sim 29\%$ である。空隙率は工業的観点からは、 $28\% \sim 32\%$ が好ましい。また 100°C における抵抗が $0.02 \Omega \text{ cm} \sim 0.06 \Omega \text{ cm}$ 、好ましくは $0.03 \Omega \text{ cm} \sim 0.05 \Omega \text{ cm}$ であり、 100°C における抵抗をAとし、 1000°C における抵抗をBとした際に、 $B/A = 0.2 \sim 2$ である。このような物性を有することから温度依存性の問題が大幅に改善される。さらに本発明の実施形態の窒素含量は 500 ppm 以上、好ましくは $500 \text{ ppm} \sim 1200 \text{ ppm}$ 、より好ましくは $550 \text{ ppm} \sim 900 \text{ ppm}$ である。そのため、導電性を有することから放電加工法により複雑形状に加工可能である。例えばヒータは、円柱状試料(焼結体)を形成しこれを径方向にスライス加工し、その後成形体に螺旋状や同心円状の溝を形成することにより製造される。

[0023] さらに、本発明の実施形態にかかるヒータ用炭化ケイ素焼結体は、高純度、高密度、高靱性の特性を備える。例えば密度が 1.8 g/cm^3 以上であり、平均粒径が $2 \mu \text{ m} \sim 8 \mu \text{ m}$ の主として等方状のケイ素粒子が均一に分散している構造を有する。そのため、密度等のバラツキが小さい構造部材としても使用できる。一般に、焼結体の密度が 1.8 g/cm^3 未満であると、曲げ強度、破壊強度などの力学的特性や電気的な物性が低下し、さらに、パーティクルが増大して汚染性が悪化することが報告されている。このことからすると、本発明の実施形態にかかるヒータ用炭化ケイ素焼結体は良好な力学的特性と電気的特性を有するものといえる。

[0024] また、本発明の実施形態にかかるヒータ用炭化ケイ素焼結体の不純物の総含有量は、 10 ppm 未満、好ましくは 5 ppm 未満、より好ましくは 3 ppm 未満、さらに好ましくは 1 ppm 未満である。半導体工業分野への適用の観点からは、これらの化学的な分析による不純物含有量は参考値としての意味を有するに過ぎない。実用的には、不純物が均一に分布しているか、局所的に偏在しているかによっても、評価が異なってくる。従って、当業者は一般的に実用装置を用いて所定の加熱条件のもとで不純物が

どの程度ウェハを汚染するかを種々の手段により評価している。なお、液状のケイ素化合物と、非金属系焼結助剤と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合して得られた固形物を非酸化性雰囲気下で加熱炭化した後、さらに、非酸化性雰囲気下で焼成する焼成工程とを含む製造方法によれば、炭化ケイ素焼結体に含まれるケイ素、炭素、酸素以外の不純物の総含有量を1ppm未満にすることができる。本発明の実施形態で得られるヒータ用炭化ケイ素焼結体の窒素含有量は、150ppm以上である。

[0025] 以上のようにして得られる本発明の実施形態にかかるヒータ用炭化ケイ素焼結体は、好適には以下のような物性を有する。炭化ケイ素焼結体のケイ素及び炭素以外の、不純物元素の総含有量は5ppm未満である。密度は $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、好ましい態様において $2.00\sim 2.20\text{g}/\text{cm}^3$ である。曲げ強度は70MPa以上、好ましい態様において100MPa以上である。

[0026] 本発明の原料粉体である炭化ケイ素粉体及び原料粉体を製造するためのケイ素源と非金属系焼結助剤、さらに、非酸化性雰囲気とするために用いられる不活性ガス、それぞれの純度は、各不純物元素含有量1ppm以下であることが好ましいが、加熱、焼結工程における純化の許容範囲内であれば必ずしもこれに限定するものではない。また、ここで不純物元素とは、1989年IUPAC無機化学命名法改訂版の周期律表における1族から16族元素に属し、かつ、原子番号3以上であり、原子番号6〜8及び同14〜16の元素を除く元素をいう。

[0027] 以上、実施形態を挙げて説明してきたが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。従って本発明の加熱条件を満たしうるものであれば、特に製造装置等に制限はなく、公知の加熱炉内や反応装置を使用することができる。

実施例

[0028] 以下に実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が以下の実施例に限定されるものでないことは言うまでもない。

[0029] [実施例1〜6][比較例1、2]

炭化ケイ素反応焼結体の調製

前述の詳細な説明に記載された炭化ケイ素焼結体の製造方法に準じて、以下の条件下で炭化ケイ素焼結体を製造した。

[0030] (1)混合粉体を得る工程:炭化ケイ素粉末として、中心粒径 $10\mu\text{m}$ の高純度炭化ケイ素粉末(特開平9-48605号に記載の製造方法に準じて製造された不純物含有量5ppm以下の炭化ケイ素/1.5重量%のシリカを含有)100部に対して、水40部と、解膠剤0.3部と、バインダー3部を添加し、さらに24時間ボールミルで分散混合し、粘度1ポワーズのスラリー状の混合粉体を得た。

(2)グリーン体を得る工程:このスラリー状の混合粉体を長さ130mm、幅10mm、厚み2.5mmの石膏型に鑄込み、24時間、 22°C で自然乾燥させてグリーン体を得た。

(3)第1の加熱工程:得られたグリーン体を、内径200mm、高さ80mmの黒鉛製のるつぼ内で、圧力-1atmの真空雰囲気下で 600°C まで2時間かけて昇温し、 600°C に30分間保持した。

(4)第2の加熱工程:第1の加熱工程後、表1に示す実験条件下において加熱を行った。

[実施例7, 8]

アルゴン雰囲気下において焼成した炭化ケイ素粉末を用いたこと、及び第2の加熱工程の加熱条件を表1に示す条件にしたことを除いて、実施例1と同様にして実験を行った。

[0031] 得られた炭化ケイ素焼結体について、後に説明する基準に従って空隙率、窒素含量、 100°C における抵抗(A)、 1000°C における抵抗(B)を調べた。第2の加熱工程の実験条件並びに得られた実験結果を表1に示す。

[表1]

表1

条件	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		比較例1		比較例2	
	雰囲気	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素
結果	加熱温度(°C)	1500	1900	1900	1800	1800	1800	1800	1800	1800	2000	1800	1800	1800	1900	1400	1800	1800	1800	1800
	保持時間(Hr)	1	1	1	1	1	6	1	1	1	1	10	10	6	1	1	6	6	6	6
	圧力(atm)	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.1	0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
	空隙率(%)	28	30	30	28	28	28	28	28	28	32	29	685	32	26	26	28	28	28	28
	窒素量(ppm)	550	909	909	510	510	661	661	708	708	921	921	950	950	305	305	395	395	395	395
	A:100°C抵抗 Ω cm	0.031	0.028	0.028	0.029	0.029	0.025	0.025	0.027	0.027	0.021	0.021	0.028	0.035	0.08	0.08	0.62	0.62	0.62	0.62
備考	B:1000°C抵抗 Ω cm	0.028	0.026	0.026	0.027	0.027	0.021	0.021	0.022	0.022	0.037	0.037	0.023	0.029	0.001	0.001	0.0034	0.0034	0.0034	0.0034
	B/A	0.90	0.93	0.93	0.93	0.93	0.84	0.84	0.81	0.81	1.76	1.76	0.83	0.82	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
グリーン体を真空雰囲気下、圧力 -1 (atm) で2時間かけて温度600°Cまで加熱し、30分間600°Cに保持した後に上記条件下で加熱して炭化ケイ素焼結体を得た。 尚、実施例7及び8は炭化ケイ素粉末としてアルゴン雰囲気下で焼成したものをを使用した。																				

[0032] [実験結果]

以上の実験結果より以下のことが分かった。

(1) 加熱温度について

加熱温度を除いて同一の条件で実施例1と比較例1の実験を行ったところ、実施例1の窒素量は550ppmであり、比較例1の窒素量は305ppmであった。このことより十分な窒素量を得るためには加熱温度が1500℃以上必要であることが分かった。

加熱温度を除いて同一の条件で実施例2と比較例2の実験を行ったところ、実施例2の窒素量は909ppmであり、抵抗比(B/A)は0.93であった。一方、比較例2の窒素量は921ppmであり、抵抗比(B/A)は1.76と高かった。このことより良好な窒素量と抵抗比を得るためには加熱温度が1900℃以下である必要があることが分かった。

[0033] (2) 加熱雰囲気について

加熱雰囲気を除いて同一の条件で実施例3と比較例3を行ったところ、実施例4の窒素量は661ppmであり、比較例3の窒素量は395ppmであった。このことより良好な窒素量を得るためには窒素雰囲気において加熱する必要があることが分かった。

[0034] (3) 加熱時間、保持時間について

保持時間を除いて同一の実験条件で実施例3と実施例4を行ったところ、保持時間を6時間とした実施例4がより良好な窒素量を有していた。このことより、保持時間が長くなるほど窒素含有量が増加することが分かった。

[0035] (4) 加熱時間、圧力について

圧力を除いて同一の実験条件で実施例3と実施例5を行ったところ、圧力を0.1atmsとした実施例5がより良好な窒素量を有していた。

[0036] (5) 炭化ケイ素粉末について

アルゴン雰囲気下において焼成した炭化ケイ素粉末を用いた場合であっても、窒素雰囲気下で焼成した炭化ケイ素粉末を用いた場合と同様の実験結果が得られた。

[0037] [評価基準]

(1) 空隙率の測定(%)

アルキメデス法に基づいて空隙率を測定した。

(2) 窒素含量(ppm)

レコ(Leco)社製、商品名「EF400」の酸素・窒素分析装置を用いて窒素含量を測定した。

(3) 100℃及び1000℃における抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)

図1に示すように、銅製の2つの電極3a、3bと熱電対8を備えるサイリスタ式電流制御ヒータ電源5の電極3a、3bに、長さ130mm、幅10mm、厚み2.5mmの試験片1の両端15mmを挟んだ。そしてサイリスタ式電流制御ヒータ電源5より1V〜数Vの電圧を投入していき、一定温度(100℃又は1000℃)に達したときの電流を記録し、以下の式から各温度における抵抗値を求めた:

$$\text{抵抗}(\Omega \cdot \text{cm}) = R / (\text{長さ} \times \text{幅} \times \text{厚み})$$

$$R = \text{電圧} / \text{電流}$$

本出願は、同出願人により先にされた日本国特許出願、すなわち、特願2003-435723号(出願日2003年12月26日)及び特願2004-300162号(出願日2004年10月14日)に基づく優先権主張を伴うものであって、これらの明細書を参照のためにここに組み込むものとする。

産業上の利用の可能性

[0038] 本発明によれば、抵抗の温度依存性の小さいヒータ用炭化ケイ素焼結体を得られる。

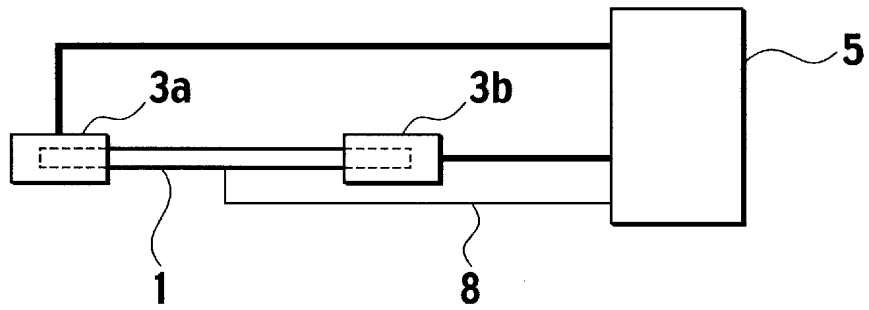
請求の範囲

- [1] 炭化ケイ素粉末を溶媒中に分散して得られるスラリー状の混合粉体を得る工程と、前記混合粉体を成形型に流し込み乾燥させてグリーン体を得る工程と、前記グリーン体を真空雰囲気下550℃～650℃まで昇温する第1の加熱工程と、さらに窒素ガス雰囲気下で1500℃以上の温度まで昇温した後、前記窒素ガス雰囲気下の温度条件に保持して炭化ケイ素焼結体を得る第2の加熱工程と、を有する窒素含量が500ppm以上であるヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。
- [2] 前記第2の加熱工程において、窒素ガス雰囲気下で温度1700℃～2000℃まで昇温する請求項1記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。
- [3] 前記第2の加熱工程において、窒素ガス雰囲気下の前記温度保持時間が0.5～8時間である請求項2記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。
- [4] 前記第2の加熱工程において、窒素ガス雰囲気下の圧力が -0.5kg/m^2 ～ 0.2kg/m^2 である請求項3記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。
- [5] ヒータ用炭化ケイ素焼結体の空隙率は32体積％以下ある請求項1～4のいずれかに記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。
- [6] ヒータ用炭化ケイ素焼結体の窒素含量は500ppm～1200ppmである請求項1～5のいずれかに記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。
- [7] ヒータ用炭化ケイ素焼結体の100℃における抵抗は $0.02\Omega\text{cm}$ ～ $0.06\Omega\text{cm}$ である請求項1～6のいずれかに記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。
- [8] ヒータ用炭化ケイ素焼結体の100℃における抵抗をAとし、1000℃における抵抗をBとした際に、 $B/A=0.2$ ～2である請求項1～7のいずれかに記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。
- [9] 前記スラリー状の混合粉体を得る工程における前記炭化ケイ素粉末の粒径は、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ である請求項1～8のいずれかに記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。
- [10] 前記スラリー状の混合粉体を得る工程における前記炭化ケイ素粉末の粒径は、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ である請求項1～8のいずれかに記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。

- [11] 前記スラリー状の混合粉体を得る工程における前記炭化ケイ素粉末は、アルゴン雰囲気下において焼成されたものである請求項1〜8のいずれかに記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。
- [12] 窒素含量が500ppm以上であり、空隙率が32体積%以下であるヒータ用炭化ケイ素焼結体。
- [13] 前記窒素含量は500ppm〜1200ppmである請求項12に記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体。
- [14] 前記窒素含量は550ppm〜900ppmである請求項12に記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体。
- [15] 前記空隙率は5体積%〜29体積%である請求項12〜14のいずれかに記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体。
- [16] 100℃における抵抗が $0.02\ \Omega\text{cm}$ 〜 $0.06\ \Omega\text{cm}$ である請求項12〜15のいずれかに記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体。
- [17] 100℃における抵抗が $0.03\ \Omega\text{cm}$ 〜 $0.05\ \Omega\text{cm}$ である請求項12〜15のいずれかに記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体。
- [18] 100℃における抵抗をAとし、1000℃における抵抗をBとした際に、 $B/A=0.2$ 〜2である請求項12〜15のいずれかに記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体。
- [19] 請求項1〜11に記載の製造方法により製造された請求項12に記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体。

[図1]

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019379

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C04B35/569-35/576		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C04B35/576, H05B3/14		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 11-79847 A (Bridgestone Corp.), 23 March, 1999 (23.03.99), Par. Nos. [0047] to [0052], [0066], [0070]; example 4 & US 6090733 A	12-14 1-11, 15-19
X A	JP 8-12462 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 16 January, 1996 (16.01.96), Par. Nos. [0010] to [0023] (Family: none)	12 1-11, 13-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 28 March, 2005 (28.03.05)	Date of mailing of the international search report 12 April, 2005 (12.04.05)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B 35/569-35/576

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B 35/576 H05B 3/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 11-79847 A (株式会社ブリヂストン) 1999. 03. 23, 段落0047-0052, 段落0066, 段落0070, 実施例 4 & US 6090733 A	12-14 1-11, 15-19
X A	JP 8-12462 A (電気化学工業株式会社) 1996. 01. 16, 段落0010-0023 (ファミリーなし)	12 1-11, 13-19

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 03. 2005

国際調査報告の発送日

12.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一

4 T

8825

電話番号 03-3581-1101 内線 3463